

4
日 本 国 特 許 庁
PATENT OFFICE
JAPANESE GOVERNMENT

10.11.99

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日
Date of Application:

1999年 4月 5日

出 願 番 号
Application Number:

平成11年特許願第09805

REC'D 06 JAN 2000	
14号PO	PCT

出 願 人
Applicant (s):

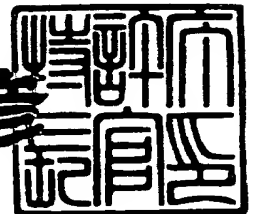
ダイキン工業株式会社

PRIORITY
DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

1999年12月17日

特許庁長官
Commissioner,
Patent Office

近 藤 隆 彦



出証番号 出証特平11-3087702

【書類名】 特許願

【整理番号】 JP-11329

【提出日】 平成11年 4月 5日

【あて先】 特許庁長官 伊佐山 建志 殿

【国際特許分類】 C08F214/18

【発明者】

 【住所又は居所】 大阪府摂津市西一津屋 1 番 1 号 ダイキン工業株式会社
淀川製作所内

 【氏名】 川▲崎▼ 一良

【発明者】

 【住所又は居所】 大阪府摂津市西一津屋 1 番 1 号 ダイキン工業株式会社
淀川製作所内

 【氏名】 入江 正樹

【発明者】

 【住所又は居所】 茨城県つくば市御幸が丘 3 番地 ダイキン工業株式会社
MEC 研究所内

 【氏名】 伊関 克彦

【発明者】

 【住所又は居所】 茨城県つくば市御幸が丘 3 番地 ダイキン工業株式会社
MEC 研究所内

 【氏名】 板垣 剛之

【発明者】

 【住所又は居所】 大阪府摂津市西一津屋 1 番 1 号 ダイキン工業株式会社
淀川製作所内

 【氏名】 野口 剛

【発明者】

 【住所又は居所】 大阪府摂津市西一津屋 1 番 1 号 ダイキン工業株式会社
淀川製作所内

 【氏名】 山外 隆文

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府摂津市西一津屋 1 番 1 号 ダイキン工業株式会社
淀川製作所内

【氏名】 岸根 充

【特許出願人】

【識別番号】 000002853

【氏名又は名称】 ダイキン工業株式会社

【代理人】

【識別番号】 100065226

【弁理士】

【氏名又は名称】 朝日奈 宗太

【電話番号】 06-6943-8922

【選任した代理人】

【識別番号】 100098257

【弁理士】

【氏名又は名称】 佐木 啓二

【先の出願に基づく優先権主張】

【出願番号】 平成10年特許願第323924号

【出願日】 平成10年11月13日

【先の出願に基づく優先権主張】

【出願番号】 平成10年特許願第359449号

【出願日】 平成10年12月17日

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 001627

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9806918

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 含フッ素エラストマーおよびその架橋用組成物

【特許請求の範囲】

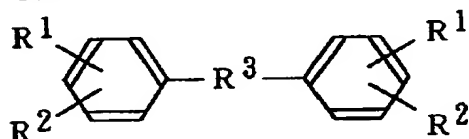
【請求項 1】 架橋性基としてカルボキシル基および／またはアルコキシカルボニル基を主鎖の末端および／または分岐鎖に有する含フッ素エラストマーを含むフッ素ゴム架橋用組成物。

【請求項 2】 架橋性基としてカルボキシル基を主鎖の末端および／または分岐鎖に有する含フッ素エラストマーを含む請求項 1 記載のフッ素ゴム架橋用組成物。

【請求項 3】 架橋性基としてカルボキシル基を主鎖の末端に有する含フッ素エラストマーを含む請求項 2 記載のフッ素ゴム架橋用組成物。

【請求項 4】 請求項 1～3 のいずれかに記載の含フッ素エラストマー 100 重量部と式(III)：

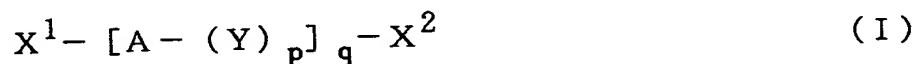
【化 1】



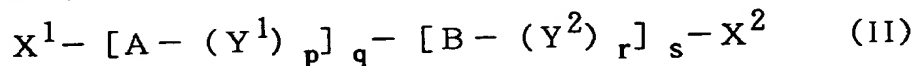
(式中、 R^1 および R^2 は一方が $-NH_2$ であって他方が $-NH_2$ 、 $-OH$ または $-SH$ であり、 R^3 は $-SO_2-$ 、 $-O-$ 、 $-CO-$ 、炭素数 1～6 のアルキレン基、炭素数 1～10 のパーフルオロアルキレン基または単結合手である) で示される加橋剤 0.5～5.0 重量部とからなるフッ素ゴム架橋用組成物。

【請求項 5】 式(III)において、 R^1 および R^2 がいずれも $-NH_2$ であるビスアミノフェニル系加橋剤を用いる請求項 4 記載のフッ素ゴム架橋用組成物。

【請求項 6】 含フッ素エラストマーが、式 (I)：



または式 (II)：



(式中、 X^1 および X^2 は同じかまたは異なり、いずれもカルボキシル基、アルコキシカルボニル基、ヨウ素原子、臭素原子またはスルホン酸基、 Y 、 Y^1 および

Y^2 は同じかまたは異なり、いずれも側鎖にカルボキシル基、アルコキシカルボニル基、ヨウ素原子、臭素原子またはニトリル基を有する2価の有機基、Aはエラストマー性含フッ素ポリマー鎖セグメント、Bは非エラストマー性含フッ素ポリマー鎖セグメント、pは0～10の整数、qは1～5の整数、rは0～10の整数、sは1～3の整数である、ただし X^1 、 X^2 、Y、 Y^1 または Y^2 のいずれか一つはカルボキシル基またはアルコキシカルボニル基であり、Y、 Y^1 および Y^2 はAまたはBのセグメント中にランダムに入っている（よい）で示され、架橋性基としてカルボキシル基および／またはアルコキシカルボニル基を主鎖の末端および／または分岐鎖に有する含フッ素エラストマーである請求項1記載のフッ素ゴム架橋用組成物。

【請求項7】 エラストマー性含フッ素ポリマー鎖セグメントが、構成単位として90モル%以上をパーハロオレフィン単位とする請求項6記載のフッ素ゴム架橋用組成物。

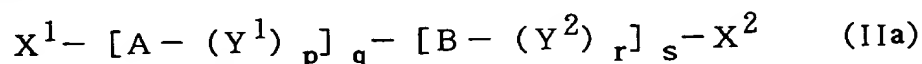
【請求項8】 重合開始剤および／またはモノマーの一つとしてカルボキシル基および／またはアルコキシカルボニル基を主鎖および／または分岐鎖に与える化合物を用いて含フッ素モノマーを重合した後、重合生成物を酸で処理することを特徴とする請求項1または2記載の含フッ素エラストマーの製造法。

【請求項9】 含フッ素モノマーの重合を乳化重合法により行なう請求項8記載の製造法。

【請求項10】 式(Ia)：



または式(IIa)：



(式中、 X^1 および X^2 は同じかまたは異なり、いずれもカルボキシル基、アルコキシカルボニル基、ヨウ素原子、臭素原子またはスルホン酸基、Y、 Y^1 および Y^2 は同じかまたは異なり、いずれも側鎖にカルボキシル基、アルコキシカルボニル基、ヨウ素原子、臭素原子またはニトリル基を有する2価の有機基、Aはエラストマー性含フッ素ポリマー鎖セグメント、Bは非エラストマー性含フッ素ポリマー鎖セグメント、pは0～10の整数、qは1～5の整数、rは0～10の

整数、 s は 1～3 の整数である、ただし X^1 または X^2 のいずれか一つはカルボキシル基であり、 Y 、 Y^1 および Y^2 は A または B のセグメント中にランダムに入っている（いてもよい）で示され、架橋性基としてカルボキシル基を主鎖の末端に有する含フッ素エラストマー。

【請求項 11】 エラストマー性含フッ素ポリマー鎖セグメントが、構成単位として 90 モル% 以上をパーハロオレフィン単位とする請求項 10 記載の含フッ素エラストマー。

【請求項 12】 つぎの関係式(1)を満たす請求項 10 または 11 記載の含フッ素エラストマー。

$$(S_{co}/S_{cf}) \times (D/D_p) \times (F/F_p) \geq 0.01 \quad (1)$$

（式中、 S_{co} 、 S_{cf} 、 D 、 D_p 、 F および F_p は、それぞれつぎの値をいう。

S_{co} ：対象とするエラストマーを FT-IR で測定したときの $1680 \sim 1830 \text{ cm}^{-1}$ に吸収のピークをもつ会合および非会合のカルボキシル基のカルボニル基に基づく吸収の合計面積吸光度。

S_{cf} ：対象とするエラストマーを FT-IR で測定したときの $2220 \sim 2840 \text{ cm}^{-1}$ に吸収のピークをもつ C-F 結合の倍音に基づく吸収の面積吸光度。ただし、ニトリル基が存在する場合は $2220 \sim 2840 \text{ cm}^{-1}$ に吸収のピークをもつすべての吸収の面積吸光度の合計から $2220 \sim 2300 \text{ cm}^{-1}$ に吸収のピークをもつニトリル基に基づく吸収の面積吸光度を引いた値。

D ：対象とするエラストマーの 20°C での比重。

D_p ：標準とするパーフルオロエラストマー（テトラフルオロエチレン／パーフルオロ（メチルビニルエーテル）のモル比で 58/42 の共重合体）の 20°C での比重（測定値：2.03）。

F ：元素分析法で求めた対象とするエラストマーのフッ素含有量（重量％）。

F_p ：元素分析法で求めた前記標準パーフルオロエラストマーのフッ素含有量（測定値：71.6 重量％）。

【請求項 13】 請求項 1～7 のいずれかに記載のフッ素ゴム架橋用組成物を架橋して得られる含フッ素架橋ゴム成形品。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は新規な架橋系を提供する含フッ素エラストマー、その製造法およびフッ素ゴム架橋用組成物に関する。本発明によれば、機械的特性、特に圧縮永久歪みと耐熱性に優れた含フッ素架橋ゴム成形品を提供することができる。

【0002】

【従来の技術】

含フッ素エラストマー、特にテトラフルオロエチレン (TFE) 単位を中心とするパーフルオロエラストマーは、優れた耐薬品性、耐溶剤性、耐熱性を示すことから、過酷な環境下でのシール材などとして広く使用されている。

【0003】

しかし、技術の進歩に伴い要求される特性はさらに厳しくなり、航空宇宙分野や半導体製造装置分野、化学プラント分野では300℃以上の高温環境下におけるシール性が要求されている。

【0004】

かかる要求に対して、架橋系を工夫して耐熱性を向上させる試みが提案されている。それらの一つの方向として、ニトリル基を架橋点として導入した含フッ素エラストマーを使用し、有機スズ化合物によりトリアジン環を形成させるトリアジン架橋系（たとえば特開昭58-152041号公報参照）、同じくニトリル基を架橋点として導入した含フッ素エラストマーを使用し、ビスアミノフェノールによりオキサゾール環を形成させるオキサゾール架橋系（たとえば、特開昭59-109546号公報参照）、ビスジアミノフェニル化合物によりイミダゾール環を形成させるイミダゾール架橋系（たとえば、特開昭59-109546号公報参照）、ビスアミノチオフェノールによりチアゾール環を形成させるチアゾール架橋系（たとえば、特開平8-104789号公報参照）が知られている。

【0005】

米国デュポン社の一連のPCT特許出願（WO97/19982号、WO98/23653号、WO98/23654号およびWO98/23655号各パン

フレット) には、上記トリアジン架橋系、オキサゾール架橋系に加えてパーオキサイド架橋系での架橋速度の向上を目的とし、ニトリル基含有含フッ素エラストマーの末端をカルボニル含有末端基にすることが提案されている。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】

しかし、特開昭58-152041号公報、特開昭59-109546号公報および特開平8-104789号公報に記載されている架橋系で得られる架橋ゴムは、架橋可能な官能基はキュアサイトモノマーに由来する分岐鎖のみに存在するため、機械的強度や高温時の圧縮永久歪みが不充分である。

【0007】

また、前記一連のデュポン社の出願の明細書に記載されている発明は、架橋阻害を生じ得るスルホン酸末端基を低減することを本質的な目的としており、その手段として末端基をカルボニル含有基にしようとしている。すなわちカルボニル含有基を架橋点として架橋速度を改善しようとするのではなく、スルホン酸基を低減させることで架橋速度を向上させているのである。このことは、イオン化されたまたはイオン化し得るカルボニル含有末端基はエラストマーの粘度を高くするため、加熱して脱炭酸し粘度を下げるのが好ましいと記載されていることからわかる。なお、カルボニル含有末端基としてカルボキシ基、カルボン酸塩およびカルボキシアミド基があげられているが、得られた乳化重合物の凝析に金属塩を使用しているため、凝析され単離された架橋に供されるエラストマーのカルボニル含有末端基は実質的にカルボン酸金属塩やカルボキシアミド基となっており、これらの塩がエラストマーの粘度上昇を引き起こしているものと考えられる。また、この末端カルボニル含有基の脱炭酸処理は末端基を架橋に使用していないことを示している。

【0008】

さらに、デュポン社の発明における、末端基としてカルボニル含有基をもつニトリル基含有含フッ素エラストマーを用いた架橋系でも得られる架橋物の機械的強度や高温時の圧縮永久歪みは改善されていない。

【0009】

本発明は、機械的強度および高温での圧縮永久歪みが特に改善された架橋物を与える含フッ素エラストマーの新規な架橋系を提供することを目的とする。

【0010】

【課題を解決するための手段】

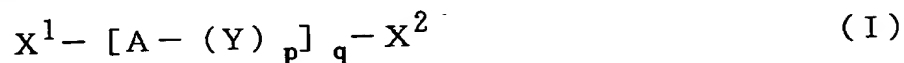
すなわち本発明は、架橋性基としてカルボキシル基および／またはアルコキシカルボニル基を主鎖の末端および／または分岐鎖に有する含フッ素エラストマーを含むフッ素ゴム架橋用組成物ならびに該含フッ素ゴム架橋用組成物を架橋して得られる含フッ素架橋ゴム成形品、特に架橋性基としてカルボキシル基を主鎖の末端および／または分岐鎖、特に末端に有する含フッ素エラストマーを含むフッ素ゴム架橋用組成物、ならびに該含フッ素ゴム架橋用組成物を架橋して得られる含フッ素架橋ゴム成形品に関する。

【0011】

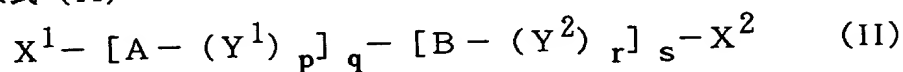
また、重合開始剤および／またはモノマーの一つとしてカルボキシル基および／またはアルコキシカルボニル基を主鎖および／または分岐鎖に与える化合物を用いて含フッ素モノマーを重合した後、重合生成物を酸で処理することを特徴とする含フッ素エラストマーの製造法にも関する。

【0012】

この含フッ素エラストマーとしては、式 (I) :



または式 (II) :



(式中、 X^1 および X^2 は同じかまたは異なり、いずれもカルボキシル基、アルコキシカルボニル基、ヨウ素原子、臭素原子またはスルホン酸基、 Y 、 Y^1 および Y^2 は同じかまたは異なり、いずれも側鎖にカルボキシル基、アルコキシカルボニル基、ヨウ素原子、臭素原子またはニトリル基を有する2価の有機基、 A はエラストマー性含フッ素ポリマー鎖セグメント(以下、「エラストマー性セグメントA」という)、 B は非エラストマー性含フッ素ポリマー鎖セグメント(以下、「非エラストマー性セグメントB」という)、 p は0~10の整数、 q は1~5の

整数、 r は 0 ～ 1 0 の整数、 s は 1 ～ 3 の整数である、ただし X^1 、 X^2 、 Y 、 Y^1 または Y^2 のいずれか一つはカルボキシル基またはアルコキシカルボニル基であり、 Y 、 Y^1 および Y^2 は A または B のセグメント中にランダムに入っているもよい) で示され、架橋性基としてカルボキシル基および／またはアルコキシカルボニル基を主鎖の末端および／または分岐鎖に有する架橋可能な新規含フッ素エラストマーが好ましい。

【0 0 1 3】

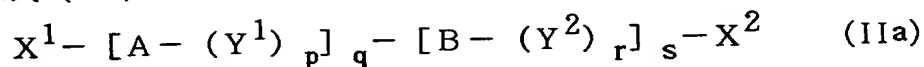
また、エラストマー性含フッ素ポリマー鎖セグメントとしては、構成単位として 9 0 モル%以上がパーハロオレフィン単位であるものが好ましい。

【0 0 1 4】

本発明はまた、式 (I a) :



または式 (IIa) :



(式中、 X^1 および X^2 は同じかまたは異なり、いずれもカルボキシル基、アルコキシカルボニル基、ヨウ素原子、臭素原子またはスルホン酸基、 Y 、 Y^1 および Y^2 は同じかまたは異なり、いずれも側鎖にカルボキシル基、アルコキシカルボニル基、ヨウ素原子、臭素原子またはニトリル基を有する 2 価の有機基、A はエラストマー性含フッ素ポリマー鎖セグメント、B は非エラストマー性含フッ素ポリマー鎖セグメント、 p は 0 ～ 1 0 の整数、 q は 1 ～ 5 の整数、 r は 0 ～ 1 0 の整数、 s は 1 ～ 3 の整数である、ただし X^1 または X^2 のいずれか一つはカルボキシル基であり、 Y 、 Y^1 および Y^2 は A または B のセグメント中にランダムに入っているもよい) で示され、架橋性基としてカルボキシル基を主鎖の末端に有する含フッ素エラストマーに関する。

【0 0 1 5】

式(I)、(II)、(Ia) および (IIa) において、アルコキシカルボニル基のアルコキシ基としては、たとえば炭素数 1 ～ 1 0 の直鎖状または分岐鎖状のアルコキシ基があげられ、水素原子の一部がフッ素原子で置換されていてもよい。

【0016】

また、本発明の含フッ素エラストマーは関係式(1)：

$$(S_{co}/S_{cf}) \times (D/D_p) \times (F/F_p) \geq 0.01 \quad (1)$$

(式中の文字は後述する) で示されるカルボキシル基含有量をもつものが好ましい。

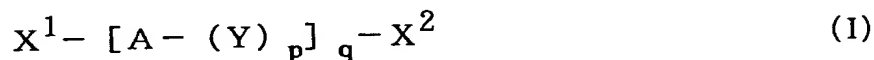
【0017】

【発明の実施の形態】

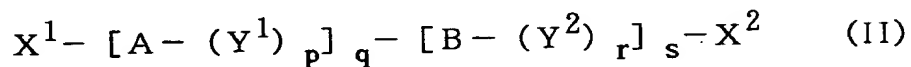
まず、本発明の架橋可能な含フッ素エラストマーについて説明する。

【0018】

本発明で用いる含フッ素エラストマーは、式(I)：



で示されるエラストマー性セグメントAを主鎖とするエラストマー、または式(II)：



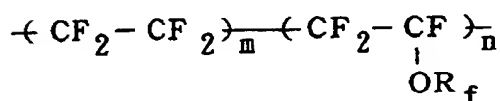
で示されるエラストマー性セグメントAと非エラストマー性セグメントBとからなる主鎖をもつ含フッ素多元セグメント化エラストマーである(式(I)および式(II)において、 X^1 、 X^2 、Y、 Y^1 、 Y^2 、A、B、p、q、rおよびsは前記と同じである)。これらのうち前記式(Ia)または(IIa)で示されるカルボキシル基を主鎖の末端に有する(すなわち、 X^1 または X^2 の少なくとも一方がカルボキシル基である)含フッ素エラストマーは新規なエラストマーである。

【0019】

エラストマー性セグメントAとしては、たとえば式(1)：

【0020】

【化2】



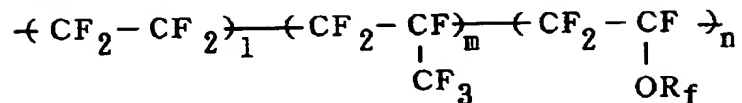
【0021】

(式中、mは95～50、nは5～50、 R_f は炭素数1～8のパーフルオロア

ルキル基)で示される2元共重合体ゴム、もしくは
式(2) :

【0022】

【化3】

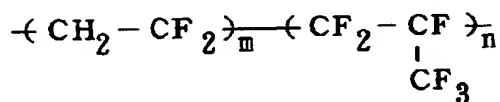


【0023】

(式中、1は95~35、mは0~30、nは5~35、R_fは炭素数1~8のパーフルオロアルキル基)で示される3元共重合体ゴムなどのパーフルオロエラストマーセグメント、または
式(3) :

【0024】

【化4】

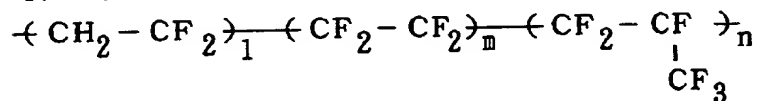


【0025】

(式中、mは85~60、nは15~40)で示される2元共重合体ゴム、
式(4) :

【0026】

【化5】

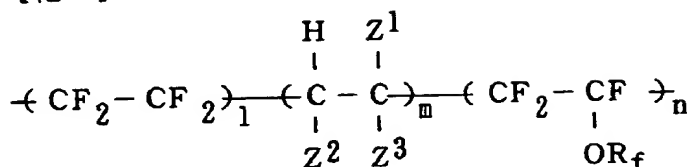


【0027】

(式中、1は85~20、mは0~40、nは15~40)で示される3元共重合体ゴム、
式(5) :

【0028】

【化6】

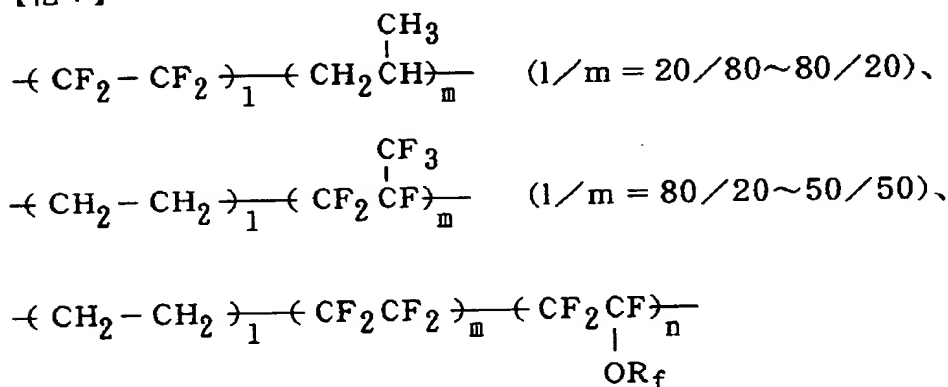


【0029】

(式中、1は95～45、mは0～10、nは5～45、 Z^1 、 Z^2 および Z^3 はそれぞれ独立してフッ素原子または水素原子、 R_f は炭素数1～8のパーフルオロアルキル基)で示される3元共重合体ゴム、もしくは

【0030】

【化7】



【0031】

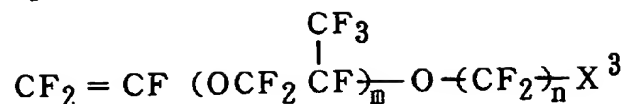
(1は1～80、mは0～80、nは10～50、 R_f は前記と同じ)などの非パーフルオロエラストマーセグメントであってもよい。

【0032】

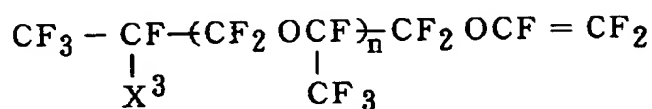
また、分岐鎖に架橋点を導入するための Y 、 Y^1 、 Y^2 としては、たとえば $CX_2=CX-R_f^1CHRI$ (式中、 X は H 、 F または CH_3 、 R_f^1 は1個以上のエーテル型酸素原子を有してもよい直鎖状または分岐鎖状のフルオローもしくはパーフルオロアルキレン基、またはフルオローもしくはパーフルオロオキシアルキレン基、フルオロポリオキシアルキレン基またはパーフルオロポリオキシアルキレン基、 R は H または CH_3)で示されるヨウ素含有単量体、臭素含有単量体

【0033】

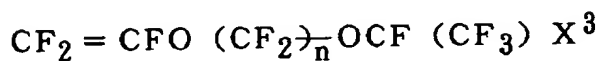
【化8】



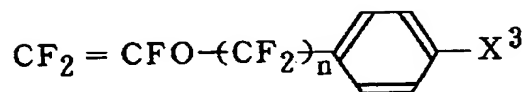
(式中、m は 0~5、n は 1~8)



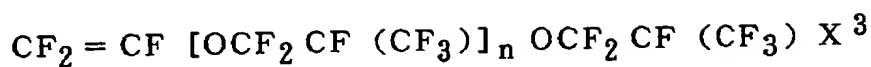
(n は 1~4)、



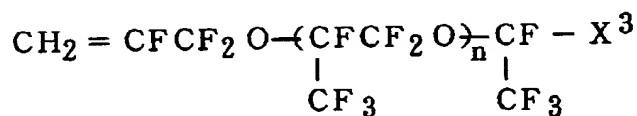
(n は 2~5)、



(n は 1~6)、



(n は 1~2)、または



[X³はCN、COOHまたはCOOR¹(R¹は炭素数1~10のフッ素原子を含んでもよいアルキル基)である]

【0034】

で示されるニトリル基含有単量体、カルボキシル基含有単量体、アルコキシカルボニル基含有単量体などがあげられ、通常、ヨウ素含有単量体、ニトリル基含有単量体、カルボキシル基含有単量体などが好適である。

【 0 0 3 5 】

ヨウ素含有単量体としては、パーフルオロビニルエーテル化合物がその共重合性から好適である。たとえばパーフルオロ（6，6ジヒドロ-6-ヨード-3-オキサー-1-ヘキセン）や、パーフルオロ（5-ヨード-3-オキサー-1-ペンテン）などが好適である。

【 0 0 3 6 】

そのほか特公平 5 - 6 3 4 8 2 号公報に記載されている一般式：

【 0 0 3 7 】

【化 9】



【 0 0 3 8 】

（式中、 Y^3 はトリフルオロメチル基、 n は0～2）で示されるフルオロビニルエーテルなどがあげられる。

【 0 0 3 9 】

また、 $\text{CF}_2=\text{CHI}$ なども好適に使用できる。

【 0 0 4 0 】

これらのうち末端基 X^1 または X^2 の少なくとも一つがカルボキシル基またはアルコキシカルボニル基である場合はニトリル基またはカルボキシル基を含有する単位であるのが架橋反応性の点で好ましい。

【 0 0 4 1 】

非エラストマー性セグメントBとしては、フッ素原子を含み前記エラストマー性を有していなければ基本的には限定されず、非エラストマー性セグメントBをブロック共重合することによりえようとする特性・機能に合わせて選択すればよい。なかでも、機械的物性を付与するためには結晶融点が150℃以上である結晶性ポリマー鎖セグメントであることが好ましい。

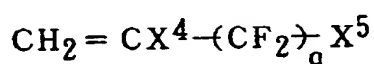
【 0 0 4 2 】

非エラストマー性セグメントBを構成しうる単量体のうち含フッ素単量体としては、たとえばTFE、クロロトリフルオロエチレン（CTFE）、パーフルオ

ロ（アルキルビニルエーテル）（PAVE）、ヘキサフルオロプロピレン（HFP）、 $\text{CF}_2=\text{CF}(\text{CF}_2)_p\text{X}$ （ p は1～10の整数、 X はFまたはCl）、パーフルオロ-2-ブテンなどのパーハロオレフィン類；フッ化ビニリデン、フッ化ビニル、トリフルオロエチレン、

【0043】

【化10】



【0044】

（ X^4 および X^5 はHまたはF、 q は1～10の整数）、 $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CF}_3)_2$ などの部分フッ素化オレフィン類の1種または2種以上があげられる。また、これらと共重合可能な単量体、たとえばエチレン、プロピレン、塩化ビニル、ビニルエーテル類、カルボン酸ビニルエステル類、アクリル類の1種または2種以上も共重合成分として使用できる。

【0045】

これらのうち、耐薬品性、耐熱性の点から、主成分に用いる単量体としては含フッ素オレフィン単独または含フッ素オレフィン同士の組合せ、エチレンとTFEの組合せ、エチレンとCTFEの組合せが好ましく、特にパーハロオレフィンの単独またはパーハロオレフィン同士の組合せが好ましい。

【0046】

具体的には、

(1) VdF/TFE（0～100/100～0）、特にVdF/TFE（70～99/30～1）、PTFEまたはPVdF；

(2) エチレン/TFE/HFP（6～60/40～81/1～30）、3, 3, 3-トリフルオロプロピレン-1, 2-トリフルオロメチル-3, 3, 3-トリフルオロプロピレン-1/PAVE（40～60/60～40）；

(3) TFE/ $\text{CF}_2=\text{CF}-\text{R}_f^3$ （非エラストマー性を示す組成範囲、すなわち、 $\text{CF}_2=\text{CF}-\text{R}_f^3$ が15モル%以下。 R_f^3 は1個以上のエーテル型酸素原子を有していてもよい直鎖状または分岐鎖状のフルオローもしくはパーフルオロ

アルキル基、またはフルオローもしくはパーフルオロオキシアルキル基である。

) ;

(4) VdF/TFE/CTFE (50~99/30~0/20~1) ;

(5) VdF/TFE/HFP (60~99/30~0/10~1) ;

(6) エチレン/TFE (30~60/70~40) ;

(7) ポリクロロトリフルオロエチレン (PCTFE) ;

(8) エチレン/CTFE (30~60/70~40)

などがあげられる。これらのうち、耐薬品性と耐熱性の点から、特にPTFEおよびTFE/CF₂=CF-R_f³ (R_f³は前記と同じ) の非エラストマー性の共重合体が好ましい。

【0047】

また、非エラストマー性セグメントBを構成しうる単量体として、各種架橋のために前記した硬化部位を与える単位Y²を5モル%以下、好ましくは2モル%以下導入してもよい。

【0048】

非エラストマー性セグメントBのブロック共重合は、たとえばエラストマー性セグメントAの乳化重合に引き続き、単量体を非エラストマー性セグメントB用に変えることにより行なうことができる。

【0049】

非エラストマー性セグメントBの数平均分子量は、1,000~1,200,000、好ましくは3,000~400,000と広い幅で調整できる。

【0050】

また、エラストマー性セグメントAの構成単位の90モル%以上、特に95モル%以上をパーハロオレフィン単位とすることによりエラストマー性セグメントAに確実に非エラストマー性セグメントBをブロック共重合でき、しかも非エラストマー性セグメントBの分子量(重合度)を大きくすることができる。

【0051】

エラストマーの末端基であるX¹、X²としては、前記のとおりカルボキシル基、アルコキシカルボニル基、ヨウ素原子、臭素原子またはスルホン酸基である。

末端基にこれらの官能基を導入する方法としては、後述する酸処理法があげられる。

【0052】

本発明の特徴は、架橋点となりうる X^1 、 X^2 、 Y 、 Y^1 、 Y^2 の少なくとも1つがカルボキシル基またはアルコキシカルボニル基である含フッ素エラストマーを使用することである。前述のとおり、これらのうち前記式(Ia)または(IIa)で示されるカルボキシル基を主鎖に末端に有する（すなわち、 X^1 または X^2 の少なくとも一方がカルボキシル基である）含フッ素エラストマーは新規なエラストマーである。

【0053】

前記デュポン社の出願明細書にはカルボニル含有末端基を有する含フッ素エラストマーが記載されており、カルボニル基含有基としてカルボキシル基、カルボン酸塩およびカルボキシアミド基があげられている。しかし、同明細書ではこれらを区別することなく一括してカルボニル基含有基として扱っており、実際にカルボキシル基が主鎖の末端に存在しているかは不明である。本発明者らの知見によると、これらの国際公開公報に記載されている重合条件、凝析条件、とくにpH 3.5～7.0という条件では末端基は実質的にカルボキシル基の金属塩またはアンモニウム塩となっており、アルコキシカルボニル基はもとより遊離のカルボキシル基も殆ど存在していないと考えられる。

【0054】

本発明のもう一つの特徴は、本発明の含フッ素エラストマーは、重合生成物そのものではなく、重合反応混合物から単離された状態の含フッ素エラストマーである点にある。したがって、架橋剤を加えるか、高エネルギー線を照射すれば架橋可能ないわゆるマス(mass)の状態にある。

【0055】

前記のように、乳化重合法に代表される重合上がりの重合生成物（エラストマー）は重合反応混合物から通常金属塩によって凝析して単離されたのち架橋される。したがって、たとえ重合生成物がカルボキシル基を有していたとしてもこの塩析段階でカルボン酸塩になり、遊離のカルボキシル基を含有する含フッ素エラ

ストマーは現実として得られていない。このことが原因となって、架橋物の機械的強度および圧縮永久歪みの向上を妨げていたのである。

【0056】

このように前記式 (Ia) および (IIa) で示される含フッ素エラストマーはもちろん、前記式 (I) および (II) で示される含フッ素エラストマーも、架橋に供される状態では従来存在していなかったのである。

【0057】

本発明の前記式 (Ia) および (IIa) で示される新規な含フッ素エラストマー中のカルボキシル基の含有量は、前記関係式(1)：

$$(S_{co}/S_{cf}) \times (D/D_p) \times (F/F_p) \geq 0.01$$

を満たすことが、架橋点を確保し耐熱性を上げ、圧縮永久歪みを向上させる点から好ましい。

【0058】

つぎに関係式(1)中の文字の説明をする。

【0059】

式中、 S_{co} 、 S_{cf} 、 D 、 D_p 、 F および F_p は、対象とする本発明の含フッ素エラストマーおよび後述する標準パーフルオロエラストマーのそれぞれつぎの値をいう。

【0060】

S_{co} ：対象とするエラストマーをFT-IRで測定したときの $1680 \sim 1830 \text{ cm}^{-1}$ に吸収のピークをもつ会合および非会合のカルボキシル基のカルボニル基に基づく吸収の合計面積吸光度。たとえば、TFE/パーフルオロ(メチルビニルエーテル)(PMVE)/ $\text{CF}_2=\text{CFOCF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{X}$ (XはC NまたはCOOH)においては、会合しているカルボニル基に基づく吸収が $1800 \sim 1820 \text{ cm}^{-1}$ に、非会合のものに基づく吸収が $1760 \sim 1780 \text{ cm}^{-1}$ に出現する。

【0061】

S_{cf} ：対象とするエラストマーをFT-IRで測定したときの $2220 \sim 2840 \text{ cm}^{-1}$ に吸収のピークをもつC-F結合の倍音に基づく吸収の面積吸光度。ただし、ニトリル基が存在する場合は $2220 \sim 2840 \text{ cm}^{-1}$ に吸収のピークをもつすべての吸収の

面積吸光度の合計から $2220\sim 2300\text{cm}^{-1}$ に吸収のピークをもつニトリル基に基づく吸収の面積吸光度を引いた値。この補正は、ニトリル基が存在する場合は $2220\sim 2300\text{cm}^{-1}$ に吸収のピークが出るため、その吸収の影響を排除するためである。

【0062】

D：対象とするエラストマーの 20°C での比重。

【0063】

D_p：標準とするパーフルオロエラストマー（TFE／PMVEのモル比で58／42の共重合体。¹⁹F NMRで測定）の 20°C での比重（測定値：2.03）。TFE／PMVEのモル比で58／42の共重合体を標準パーフルオロエラストマーとする理由は、入手が容易であるからである。

【0064】

F：元素分析法で求めた対象とするエラストマーのフッ素含有量（重量％）。

【0065】

F_p：元素分析法で求めた前記標準パーフルオロエラストマーのフッ素含有量（測定値：71.6重量％）。

【0066】

つぎにこの関係式(1)のもつ意味について説明する。

【0067】

S_{co}／S_{cf}項はパーフルオロエラストマーにおけるカルボニル基（カルボキシ基のカルボニル基。以下この説明では同様）のC－F結合に対する割合である。本発明の含フッ素エラストマーがパーフルオロエラストマーである場合はこの項だけでよい。すなわち $S_{co}/S_{cf} \geq 0.01$ （S_{cfp}はパーフルオロエラストマーのC－F結合の面積吸光度）でよい。

【0068】

D／D_p項およびF／F_p項は、本発明の含フッ素エラストマーが非パーフルオロエラストマー、たとえばフッ化ビニリデンなどを共重合した場合の補正項である。すなわちフッ化ビニリデンなどの非パーフルオロモノマーを共重合するとエラストマー中のC－F結合量が減少し、透過型のIRで測定するとC－F結合の面積吸光度が減少する。

【0069】

一般に透過型のIRで測定する場合、C-Fの面積吸光度はエラストマーの単位体積あたりのフッ素原子のモル数（フッ素原子の重量をフッ素の原子量19で除した値）に比例する。そうすると体積Vのパーフルオロエラストマーの重量は $V \times D_p$ （ D_p はパーフルオロエラストマーの比重）であり、このパーフルオロエラストマー中のフッ素の重量は $V \times D_p \times F_p / 100$ （ F_p はパーフルオロエラストマーのフッ素含有量（ F_p 重量%））となり、フッ素のモル数は $V \times D_p \times F_p / 1900$ となる。同じく体積Vの非パーフルオロエラストマー中のフッ素のモル数は $V \times D \times F / 1900$ （DおよびFはそれぞれ非パーフルオロエラストマーの比重およびフッ素含有量）となる。

【0070】

ここでパーフルオロエラストマーのC-F結合の面積吸光度を S_{cfp} とし、非パーフルオロエラストマーのC-F結合の面積吸光度を S_{cf} とすると、C-F結合の面積吸光度とモル数は比例するので、 $S_{cfp} / S_{cf} = V D_p F_p / V D F$ となり、 $S_{cfp} = (D_p F_p / D F) \times S_{cf}$ となる。この式をパーフルオロエラストマーの場合の関係式： $S_{co} / S_{cfp} \geq 0.01$ に代入すると前記関係式(1)が得られる。

【0071】

なお、関係式(1)における測定はつぎの方法、装置を使用する。

【0072】

(FT-IR測定)

測定機：パーキンエルマー社製のFT-IRスペクトロメータ1760X型

サンプル：厚さ約0.1mmのフィルム

測定条件：分解能 2 cm^{-1} 、測定間隔 1 cm^{-1} 、透過法で測定

(元素分析)

測定機：オリオンリサーチ社製のマイクロプロセッサイオナライザ901型

測定方法：サンプル1.4～1.9mgに Na_2O_2 （助燃剤）を少量加え、25mlの純水を入れた燃焼フラスコ中で燃焼させる。30分間放置後、10mlを取り出し、チサブ液（酢酸500ml、塩化ナトリウム500g、クエン酸三

ナトリウム 2 水和物 5 g および水酸化ナトリウム 320 g に純水を加えて 10 リットルにしたもの) 10 ml を加えて F イオンメータで F イオン量を測定する。

(比重)

測定機: (株) 東洋精機製作所製のオートマチックデンシメータ D-1 型

測定条件: 20℃

関係式(1)は本発明の含フッ素エラストマーがパーフルオロエラストマーであろうと非パーフルオロエラストマーであろうと、カルボキシル基をポリマー 1 kg あたり 1 ミリモル以上もつことを意味し、そのうち特に 10~250 ミリモルものが好ましい。また、カルボキシル基含有単量体を共重合したものであるときは、その含有量が特に 0.3~2 モル%であるのが好ましい。ただし、他の架橋可能な官能基(たとえばニトリル基など)を含む場合はそれらとの合計量が前記の範囲であるのが好ましい。

【0073】

またその結合位置としては、得られる架橋物の物性がより向上する点から、主鎖の末端 X^1 、 X^2 が好ましい。

【0074】

本発明の含フッ素エラストマーは、乳化重合法、懸濁重合法、溶液重合法などの重合法により製造することができる。

【0075】

重合開始剤としては、好ましくはカルボキシル基またはカルボキシル基を生成し得る基(たとえば酸フルオライド、酸クロライド、 CF_2OH 。これらはいずれも水の存在下にカルボキシル基を生ずる)をエラストマー末端に存在させ得るものが用いられる。具体例としては、たとえば過硫酸アンモニウム(APS)、過硫酸カリウム(KPS)などがあげられる。

【0076】

また、分子量の調整に通常使用される連鎖移動剤を使用してもよいが、末端に導入されるカルボキシル基またはアルコキシカルボニル基を生成し得る基の割合が低下するため、できるだけ使用しない方がよい。ただし、連鎖移動剤が前記基をエラストマー末端に存在させ得るものであれば、この限りではない。連鎖移動

剤を使用しない場合、分子量は重合を低圧、たとえば $2\text{MPa} \cdot \text{G}$ 未満、好ましくは $1\text{MPa} \cdot \text{G}$ 以下で行なうことにより調整すればよい。その他の重合条件は、特に制限されないが、カルボキシル基を末端および／または分岐鎖に有する重合生成物を後述する酸処理を経ずに得るためには、重合系の pH を 3 以下の強酸性とするのが好ましい。

【0077】

かくして得られた重合生成物は重合条件によっては遊離のカルボキシル基が含まれていないものもあるが、それらもつぎの酸処理を施すことにより、遊離のカルボキシル基に変換することができる。

【0078】

本発明の重要な特徴の一つは重合生成物を酸処理することにより、重合生成物に存在しているカルボン酸の金属塩やアンモニウム塩などの基をカルボキシル基に変換することにある。酸処理法としては、たとえば塩酸、硫酸、硝酸などにより洗浄するか、これらの酸で重合反応後の混合物の系を pH 3 以下にする方法が適当である。

【0079】

この酸処理は、重合反応混合物から重合生成物を凝析により単離する際の凝析手段として適用するのが、工程の簡略化の点から好ましい。または、重合混合物を酸処理し、その後凍結乾燥などの手段で重合生成物を単離してもよい。さらに超音波などによる凝析や機械力による凝析などの方法も採用できる。

【0080】

また、ヨウ素や臭素を含有する含フッ素エラストマーを発煙硝酸により酸化してカルボキシル基を導入することもできる。

【0081】

本発明はさらに、架橋性基としてカルボキシル基および／またはアルコキシカルボニル基を主鎖の末端および／または分岐鎖に有する含フッ素エラストマー、特に前記式 (I) および式 (II) で示される含フッ素エラストマーを含むフッ素ゴム組成物に関する。

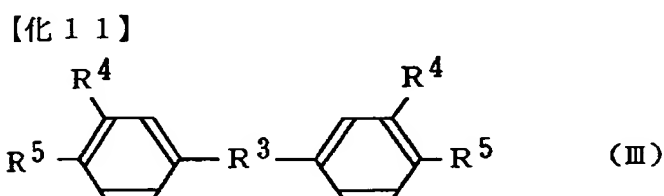
【0082】

本発明の含フッ素ゴム組成物は架橋剤を使用しない架橋方法、たとえば電子線照射法、放射線照射法、紫外線照射法などの高エネルギー線照射法で架橋することもできるが、好ましくはカルボキシル基またはアルコキシカルボニル基と反応可能な架橋剤、特にオキサゾール架橋系、イミダゾール架橋系、チアゾール架橋系に使用される架橋剤を配合する。

【0083】

オキサゾール架橋系、イミダゾール架橋系、チアゾール架橋系に使用する架橋剤としては、たとえば式 (III) :

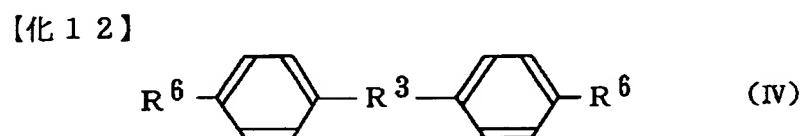
【0084】



【0085】

(式中、 R^3 は $-\text{SO}_2-$ 、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{CO}-$ 、炭素数1~6のアルキレン基、炭素数1~10のパーフルオロアルキレン基または単結合手であり、 R^1 および R^2 は一方が $-\text{NH}_2$ であり他方が $-\text{NH}_2$ 、 $-\text{OH}$ または $-\text{SH}$ 、好ましくは R^1 および R^2 のいずれも $-\text{NH}_2$ である)で示されるビスジアミノフェニル系架橋剤、ビスアミノフェノール系架橋剤、ビスアミノチオフェノール系架橋剤、式 (IV) :

【0086】



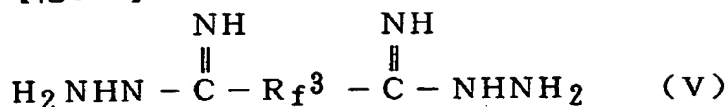
(式中、 R^3 は前記と同じ、 R^6 は $-\text{C} \begin{smallmatrix} \nearrow \text{NH} \\ \searrow \text{NHNH}_2 \end{smallmatrix}$
または $-\text{C} \begin{smallmatrix} \nearrow \text{NOH} \\ \searrow \text{NH}_2 \end{smallmatrix}$)

【0087】

で示されるビスアミドラゾン系架橋剤、式 (V) または (VI) :

【0088】

【化13】

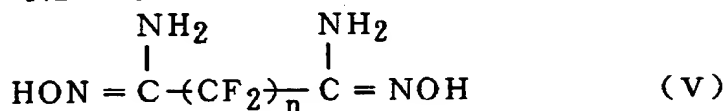


【0089】

(式中、 R_f^3 は炭素数1~10のパーフルオロアルキレン基)、

【0090】

【化14】



【0091】

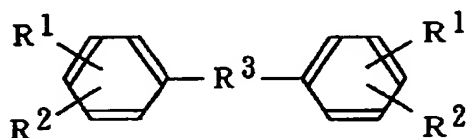
(式中、 n は1~10の整数)で示されるビスアミドキシム系架橋剤などがあげられる。これらのビスアミノフェノール系架橋剤、ビスアミノチオフェノール系架橋剤またはビスジアミノフェニル系架橋剤などは従来ニトリル基を架橋点とする架橋系に使用していたものであるが、本発明の含フッ素エラストマーが有するカルボキシル基およびアルコキシカルボニル基とも反応し、オキサゾール環、チアゾール環、イミダゾール環、を形成し、架橋物を与える。

【0092】

特に好ましい架橋剤としては複数個の3-アミノ-4-ヒドロキシフェニル基、3-アミノ-4-メルカプトフェニル基または式:

【0093】

【化15】



【0094】

(式中、 R^3 は前記と同じ)で示される3, 4-ジアミノフェニル基を有する化合物があげられ、具体的には、たとえば2, 2-ビス(3-アミノ-4-ヒドロキシフェニル)ヘキサフルオロプロパン(一般名:ビス(アミノフェノール)AF)、2, 2-ビス(3-アミノ-4-メルカプトフェニル)ヘキサフルオロプロパン、テトラアミノベンゼン、ビス-3, 4-ジアミノフェニルメタン、ビス-3, 4-ジアミノフェニルエーテル、2, 2-ビス(3, 4-ジアミノフェニル)ヘキサフルオロプロパンなどである。

【0095】

架橋剤の配合量は、好ましくはエラストマー100重量部に対して0.1~10重量部である。

【0096】

本発明の組成物において、必要に応じて含フッ素エラストマー組成物に配合される通常の添加物、たとえば充填剤、加工助剤、可塑剤、着色剤などを配合することができ、前記のものとは異なる常用の架橋剤や架橋促進剤を1種またはそれ以上配合してもよい。また、本発明の効果を損なわない範囲において、公知のフッ素ゴムを混合してもよい。

【0097】

本発明の組成物は、上記の各成分を、通常のゴム用加工機械、たとえば、オープンロール、パンバリーミキサー、ニーダーなどを用いて混合することにより調製することができる。この他、密閉式混合機を用いる方法やエマルジョン混合から共凝析する方法によっても調製することができる。

【0098】

上記組成物から予備成形体を得る方法は通常の方法でよく、金型にて加熱圧縮する方法、加熱された金型に圧入する方法、押出機で押出す方法など公知の方法で行なうことができる。ホースや電線などの押出製品の場合は押出後も形を保持することが可能なので、架橋剤を使用せずに押出した予備成形体をそのまま用いることができる。もちろん架橋剤を使用してスチームなどによる加熱架橋を施した予備成形体を用いることも可能である。またO-リングなどの型物製品で未架

橋状態では離型後も形を保持することが困難な場合は、架橋剤を使用してあらかじめ架橋した予備成形体を用いることにより実施可能となる。

【0099】

本発明においてビスアミノフェノールなどの架橋剤を用いてオキサゾール架橋を行なう場合、通常のスズ素ゴムの架橋条件下で行なうことができる。たとえば、金型に入れ、加圧下において120～250℃で1～60分間保持することによって、プレス架橋を行ない、続いて120～320℃の炉中で0～48時間保持することによってオープン架橋を行なうと、架橋ゴムを得ることができる。また公知のスズ素ゴムの架橋方法、たとえばポリアミン架橋やポリオール架橋、パーオキサイド架橋の配合にビス（アミノフェノール）AFなどを添加して併用架橋することもできる。

【0100】

また、カルボキシル基をビスジアミノフェニル系架橋剤で架橋するイミダゾール架橋は、カルボキシル基を末端以外に有するカルボキシル含有ポリマーに最適であり、比較的低い架橋温度（たとえば150～230℃、好ましくは170～200℃）で良好な物性をもつ架橋物を与える。

【0101】

本発明はかくして得られる架橋物にも関する。本発明の架橋物は含スズ素エラストマーの末端基をも架橋点として架橋できるので、従来にない高い機械的強度を与える。それ以上に、驚くべきことに特にシール材として不可欠なシール性を評価する基準である圧縮永久歪みが大幅に小さくなっており、しかも高温時の圧縮永久歪みも小さくなっている。

【0102】

本発明の架橋物はつぎの表1、表2および表3に示す分野の各種成形品として有用である。

【0103】

【表1】

表 1

業界	分野	最終製品	最終品	部品
電気	半導体関連	半導体製造装置 液晶パネル製造装置 プラズマパネル製造装置	CVD装置 ドライエッチング装置 ウェットエッチング装置 酸化拡散装置 スパッタリング装置 アッッシング装置 洗浄装置 イオン注入装置	O(角)リング、パッキン、シール材、チューブ、ロール、コーティング、ライニング、ガスケット、ダイアフラム、ホース
	自動車	自動車	エンジン並びに周辺装置	ガスケット、シャフトシール、バルブステムシール、シール材、ホース
輸送機	自動車		AT装置	ホース、シール材
			燃料系統並びに周辺装置	O(角)リング、パッキン、バルブ芯材、ホース、シール材、ダイアフラム
航空機	航空機	航空機	燃料系統	ダイアフラム、O(角)リング、バルブ、チューブ、パッキン、ホース、シール材
	ロケット	ロケット	燃料系統	同上
船舶	船舶	船舶	燃料系統	同上
	化学品	プラント	医薬、農薬、塗料、樹脂、等化学品製造工程 (石油)	ライニング、バルブ、パッキン、ロール、ホース、ダイアフラム、O(角)リング、チューブ、シール材
化学	薬品	医薬品	薬栓	薬栓
	写真	現像機	フィルム現像機	ロール
機械	印刷	印刷機械	X線フィルム現像機	ロール
	塗装	塗装設備	印刷ロール	ロール
食品	分析・理化学機		塗装ロール	ロール
	プラント		食品製造工程	チューブ ライニング、バルブ、パッキン、ロール、ホース、ダイアフラム、O(角)リング、チューブ、シール材
金属	鉄鋼	鉄板加工設備	鉄板加工ロール	ロール

【0104】

【表2】

表 2

業界	基本ニーズ
電気	耐プラズマ性、耐酸性、耐アルカリ性、耐アミン性、耐オゾン性、耐ガス性、耐薬品性、クリーン性、耐熱性
輸送機	耐熱性、耐アミン性 耐熱性、耐アミン性 耐燃料性、燃料透過性、耐熱性 耐燃料性、燃料透過性、耐熱性 耐燃料性、燃料透過性、耐熱性 耐燃料性、燃料透過性、耐熱性
化学	耐薬品性、耐溶剤性、耐熱性 耐薬品性、耐溶剤性、耐熱性 クリーン性
機械	耐薬品性 耐薬品性 耐溶剤性 耐溶剤性
食品	耐薬品性、耐溶剤性、耐熱性
金属	耐熱性、耐酸性

【0105】

【表3】

表 3

業界	具 体 名 称
電気	該当製品装置のゲートバルブのＯリング、シール材
	該当製品装置のクォーツウィンドウのＯリング、シール材
	該当製品装置のチャンバーのＯリング、シール材
	該当製品装置のゲートのＯリング、シール材
	該当製品装置のベルジャーのＯリング、シール材
	該当製品装置のカップリングのＯリング、シール材
	該当製品装置のポンプのＯリング、シール材
	該当製品装置の半導体用ガス制御装置のＯリング、シール材
	レジスト現像液、剥離液用のＯリング、シール材
	ウェハー洗浄液用のＯリング、シール材
	該当製造装置のポンプのダイヤフラム
	レジスト現像液、剥離液用のホース
	ウェハー洗浄液用のホース、チューブ
	ウェハー搬送用のロール
	レジスト現像液槽、剥離液槽のライニング、コーティング
輸送機	ウェハー洗浄液槽のライニング、コーティング
	ウェットエッチング槽のライニング、コーティング
	エンジンヘッドガスケット
	メタルガスケット
	クランクシャフトシール
	カムシャフトシール
	バルブステムシール
	マニホールドパッキン
	オイルホース
	ATF ホース
化学	インジェクターＯリング
	インジェクターパッキン
	燃料ポンプＯリング、ダイヤフラム
	燃料ホース
機械	
	現像ロール
	現像ロール
	グラビアロール
	ガイドロール
	磁気テープ製造塗工ラインのグラビアロール
	磁気テープ製造塗工ラインのガイドロール
食品	各種コーティングロール
金属	

【0106】

特に具体的には次のような半導体製造装置に組み込んで用いることができる。

【0107】

(1) エッチング装置

ドライエッチング装置

プラズマエッチング装置

反応性イオンエッチング装置

反応性イオンビームエッチング装置

スパッタエッチング装置

イオンビームエッチング装置

ウェットエッチング装置

アッシング装置

(2) 洗浄装置

乾式エッチング洗浄装置

UV/O₃洗浄装置

イオンビーム洗浄装置

レーザービーム洗浄装置

プラズマ洗浄装置

ガスエッチング洗浄装置

抽出洗浄装置

ソックスレー抽出洗浄装置

高温高圧抽出洗浄装置

マイクロウェーブ抽出洗浄装置

超臨界抽出洗浄装置

(3) 露光装置

ステッパー

コータ・デベロッパ

(4) 研磨装置

CMP装置

(5) 成膜装置

CVD装置

スパッタリング装置

(6) 拡散・イオン注入装置

酸化拡散装置

イオン注入装置

【0108】

【実施例】

つぎに本発明を実施例をあげて説明するが、本発明はかかる実施例のみに限定されるものではない。

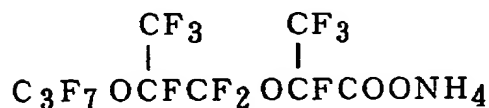
【0109】

実施例 1

着火源をもたない内容積 3 リットルのステンレススチール製オートクレープに、純水 1 リットルおよび乳化剤として

【0110】

【化 16】



【0111】

10 g、pH調整剤としてリン酸水素二ナトリウム・12水塩 0.09 gを仕込み、系内を窒素ガスで十分に置換し脱気したのち、600 rpmで攪拌しながら、50℃に昇温し、テトラフルオロエチレン (TFE) とパーフルオロ (メチルビニルエーテル) (PMVE) の混合ガス (TFE/PMVE=25/75モル比) を、内圧が 8.0 kgf/cm²G になるように仕込んだ。ついで、過硫酸アンモニウム (APS) の 527 mg/ml の濃度の水溶液 10 ml を窒素圧で圧入して反応を開始した。

【0112】

重合の進行により内圧が、7.0 kgf/cm²G まで降下した時点で、CF₂=CFOCF₂CF(CF₃)OCF₂CF₂CN (CNVE) 3 g を窒素圧にて圧入した。ついで圧力が 8.0 kgf/cm²G になるように、TFE を 4.7 g

およびPMVE 5.3 gをそれぞれ自圧にて圧入した。以後、反応の進行にともない同様にTFE、PMVEを圧入し、 $7\sim 8\text{ kgf/cm}^2\text{G}$ のあいだで、昇圧、降圧を繰り返すと共に、TFEとPMVEの合計量が70 g、130 g、190 gおよび250 gとなった時点でそれぞれCNVE 3 gを窒素圧で圧入した。

【0113】

重合反応の開始から19時間後、TFEおよびPMVEの合計仕込み量が、300 gになった時点で、オートクレーブを冷却し、未反応モノマーを放出して固形分濃度21.2重量%の水性分散体1330 gを得た。

【0114】

この水性分散体のうち1196 gを水3588 gで希釈し、3.5重量%塩酸水溶液2800 g中に、攪拌しながらゆっくりと添加した。添加後5分間攪拌した後、凝析物をろ別し、得られたポリマーをさらに2 kgのHCFC-141b中にあけ、5分間攪拌し、再びろ別した。この後このHCFC-141bによる洗浄、ろ別の操作をさらに4回繰り返したのち、60℃で72時間真空乾燥させ、240 gのポリマー（ニトリル基含有エラストマー）を得た。

【0115】

^{19}F -NMR分析の結果、この重合体のモノマー単位組成は、TFE/PMVE/CNVE=56.6/42.3/1.1モル%であった。赤外分光分析により測定したところ、図1に示すチャートが得られた。

【0116】

図1のチャートにおいて、カルボキシル基の特性吸収が 1774.9 cm^{-1} 、 1808.6 cm^{-1} 付近に、OH基の特性吸収が、 3557.5 cm^{-1} および 3095.2 cm^{-1} 付近に認められる。

【0117】

なお、参考までに、生成物を塩化マグネシウムとエタノールを用いて凝析して得られたエラストマーをIR分析したところ、カルボキシル基に基づく吸収は存在せず、 1729 cm^{-1} にカルボン酸のマグネシウム塩の吸収が認められた。

【0118】

さらにまた、凝析を凍結凝析法（pH 3.5～7.0）により行ない、得られたエラストマーを同じくIR分析したところ、カルボキシル基に基づく吸収は存在せず、 1651 cm^{-1} にカルボン酸のアンモニウム塩（ $-\text{COONH}_4$ ）の吸収が認められた。

【0119】

得られた本発明の含フッ素エラストマー（末端にカルボキシル基を有するニトリル基含有エラストマー）と架橋剤である2,2-ビス（3-アミノ-4-ヒドロキシフェニル）ヘキサフルオロプロパン〔ビス（アミノフェノール）AF〕と充填材であるカーボンブラック（Cancarb社製 Thermax N-990）とを重量比100/2/20で混合し、オープンロールにて混練して架橋可能なフッ素ゴム組成物を調製した。

【0120】

このフッ素ゴム組成物を 180°C で10分間プレスして架橋を行なったのち、さらにオープン中で表4に記載の条件で2段階のオープン架橋を施し、厚さ2mmの架橋物およびO-リング（AS-568A-214）の被験サンプルを作製した。この架橋物の架橋性、常態物性および圧縮永久歪みについて測定した結果を表4に示す。

【0121】

（架橋性）

各架橋用組成物についてJSR型キュラストメーターII型により、表4に記載の温度にて加硫曲線を求め、最低粘度（ ν_{\min} ）、最高粘度（ ν_{\max} ）、誘導時間（ T_{10} ）および最適加硫時間（ T_{90} ）を求める、

（常態特性）

JIS K6301に準じて厚さ2mmの架橋物の常態（ 25°C ）での100%モジュラス、引張強度、引張伸びおよび硬度（JIS A硬度）を測定する。

（圧縮永久歪み）

JIS K6301に準じてO-リング（AS-568A-214）の 200°C 70時間、 200°C 168時間、 230°C 70時間および 230°C 168時間

後の圧縮永久歪みを測定する。

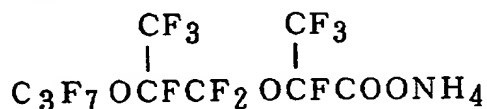
【0122】

実施例 2

着火源をもたない内容積 3 リットルのステンレススチール製オートクレーブに、純水 1 リットルおよび乳化剤として

【0123】

【化 17】



【0124】

10 g、pH調整剤としてリン酸水素二ナトリウム・12水塩 0.09 g を仕込み、系内を窒素ガスで十分に置換し脱気したのち、600 rpm で攪拌しながら、50℃に昇温し、テトラフルオロエチレン (TFE) とパーフルオロ (メチルビニルエーテル) (PMVE) の混合ガス (TFE/PMVE = 25/75 モル比) を、内圧が 8.0 kgf/cm²G になるように仕込んだ。ついで、過硫酸アンモニウム (APS) の 527 mg/ml の濃度の水溶液 10 ml を窒素圧で圧入して反応を開始した。

【0125】

重合の進行により内圧が、7.0 kgf/cm²G まで降下した時点で、CF₂=CFOCF₂CF(CF₃)OCF₂CF₂COOH (CBVE) 3.78 g を窒素圧にて圧入した。ついで圧力が 8.0 kgf/cm²G になるように、TFE を 4.7 g および PMVE 5.3 g をそれぞれ自圧にて圧入した。以後、反応の進行にともない同様に TFE、PMVE を圧入し、7~8 kgf/cm²G のあいだで、昇圧、降圧を繰り返した。重合反応の開始から 4.2 時間後、TFE および PMVE の合計仕込み量が 80 g になった時点で、オートクレーブを冷却し、未反応モノマーを放出して固形分濃度 7.5 重量% の水性分散体 1091 g をえた。

【0126】

この水性分散体のうち1000gを水3000gで希釈し、3.5重量%塩酸水溶液2800g中に、攪拌しながらゆっくりと添加した。添加後5分間攪拌した後、凝析物をろ別し、得られたポリマーをさらに800gのHCFC-141b中にあけ、5分間攪拌し、再びろ別した。この後このHCFC-141bによる洗浄、ろ別の操作をさらに4回繰り返したのち、120℃で72時間真空乾燥させ、72gのポリマーを得た。

【0127】

^{19}F -NMR分析の結果、この重合体のモノマー単位組成は、TFE/PMVE/CBVE=57.3/41.8/0.9モル%であった。赤外分光分析により測定したところ、図2に示すチャートが得られた。

【0128】

図2のチャートにおいて、カルボキシル基の特性吸収が 1774.9 cm^{-1} 付近に、OH基の特性吸収が 3557.0 cm^{-1} および 3087.7 cm^{-1} 付近に認められる。

【0129】

得られた含フッ素エラストマー（カルボキシル基含有エラストマー）と架橋剤である2,2-ビス（3-アミノ-4-ヒドロキシフェニル）ヘキサフルオロプロパン〔ビス（アミノフェノール）AF〕と充填材であるカーボンブラック（Cancarb社製 Thermax N-990）とを重量比100/2/20で混合し、オープンロールにて混練して架橋可能なフッ素ゴム組成物を調製した。

【0130】

このフッ素ゴム組成物を180℃で10分間プレスして架橋を行なったのち、さらにオープン中で表4に記載の条件で2段階のオープン架橋を施し、厚さ2mmの架橋物およびOリング（AS-568A-214）の被験サンプルを作製した。この架橋物の架橋性、常態物性および圧縮永久歪みについて測定した結果を表4に示す。

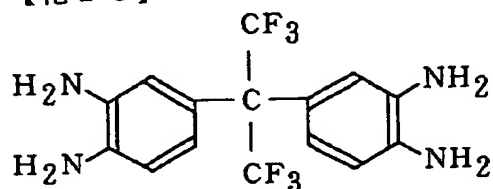
【0131】

実施例 3

実施例 2 において、架橋剤としてビス（アミノフェノール）A F に代えて式：

【0132】

【化 18】



【0133】

で示されるビスジアミノフェニル化合物を用いたほかは同様にして架橋可能なフッ素ゴム組成物を調製し、表 4 に示す架橋条件（実施例 1 と同じ条件）で架橋を行ない、得られた架橋物の架橋性、常態物性および圧縮永久歪みを実施例 1 と同様にして測定した。結果を表 4 に示す。

【0134】

実施例 4（トリアジン架橋系）

実施例 1 で得たカルボキシル基を末端に有するニトリル基含有エラストマー 100 重量部に架橋剤としてビスアミノフェノール A F に代えてテトラフェニルスズを 3 重量部配合し、カーボンブラックとして S R F カーボンブラックを 10 重量部配合したほかは実施例 1 と同様にして表 4 に示す条件で架橋し、架橋物を得た。この架橋物について実施例 1 と同様にして架橋性および各物性を測定した。結果を表 4 に示す。

【0135】

【表4】

表 4

	実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4
配合				
CN 含有ポリマー	100	—	—	100
COOH 含有ポリマー	—	100	100	—
テトラフェニルスズ	—	—	—	3
ビス(アミノフェノール)AF	2	2	—	—
テトラアミン	—	—	2	—
MT カーボン	20	20	20	—
SRF カーボン	—	—	—	10
加硫性	180℃	210℃	180℃	200℃
ν min (kgf)	0.8	0.2	0.5	0.4
ν max (kgf)	4.2	1.6	3.0	2.7
T10 (min)	2.4	1.7	1.6	0.3
T90 (min)	6.6	16.5	14.5	19.0
加硫条件				
プレス加硫	180℃×10分間	210℃×20分間	180℃×10分間	180℃×10分間
オープン加硫	200℃×18時間 +288℃×18時間	204℃×18時間 +288℃×18時間	200℃×18時間 +288℃×18時間	204℃×18時間 +288℃×18時間
常態物性				
100%モジュラス(kgf/cm ²)	115	59	138	65
引張強度(kgf/cm ²)	219	187	195	138
伸び(%)	150	201	130	140
硬度(JIS A)	75	72.9	82	70
圧縮永久ひずみ(%)				
200℃×70h	6	37	12	19
200℃×168h	9	—	—	24
230℃×70h	7	45	12	—
230℃×168h	10	—	—	—

【0136】

表4に示すように、カルボキシル基を末端に有するニトリル基含有ポリマー（実施例1）については低い架橋温度で常態物性と圧縮永久歪みに優れた架橋物が得られ、カルボキシル基含有ポリマーもオキサゾール架橋（実施例2）で常態物性に優れた架橋物が得られている。また、カルボキシル基含有ポリマーのイミダ

ソール架橋（実施例 3）では低い架橋温度（180℃）で特に圧縮永久歪みが改善された架橋物が得られている。また、カルボキシル基を末端に有するニトリル基含有ポリマーをテトラフェニルスズで架橋しても（実施例 4）、架橋時の最低粘度が低く、良好な加工性を示す。

【0137】

【発明の効果】

本発明によれば、新たな架橋系が適用できる新規な含フッ素エラストマーおよび、該エラストマーを架橋して得られる機械的強度および圧縮永久歪み、特に高温時の圧縮永久歪みを大幅に向上させることができる。

【図面の簡単な説明】

【図 1】

実施例 1 で得られた本発明の含フッ素エラストマーの赤外分光分析のチャートである。

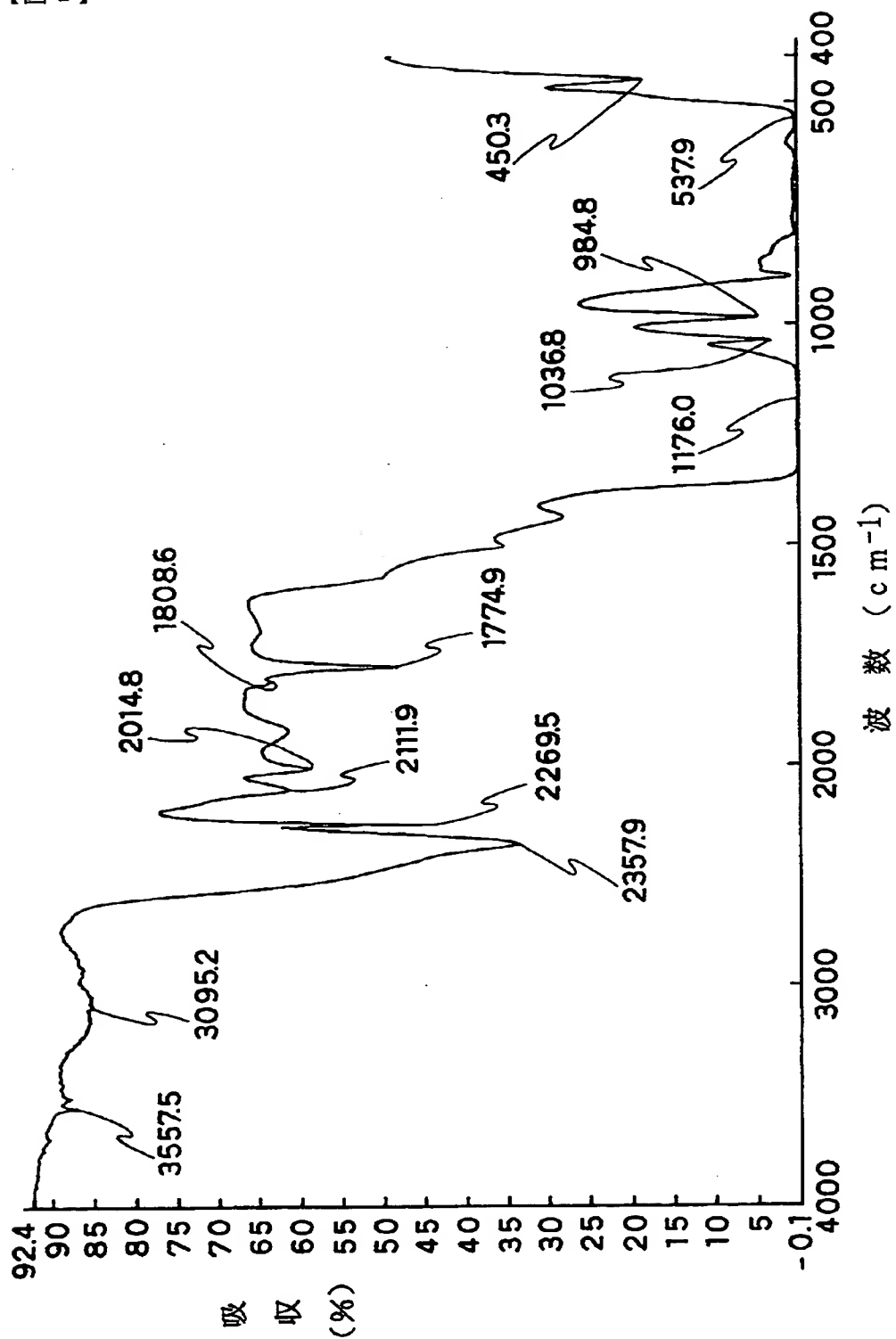
【図 2】

実施例 2 で得られた本発明の含フッ素エラストマーの赤外分光分析のチャートである。

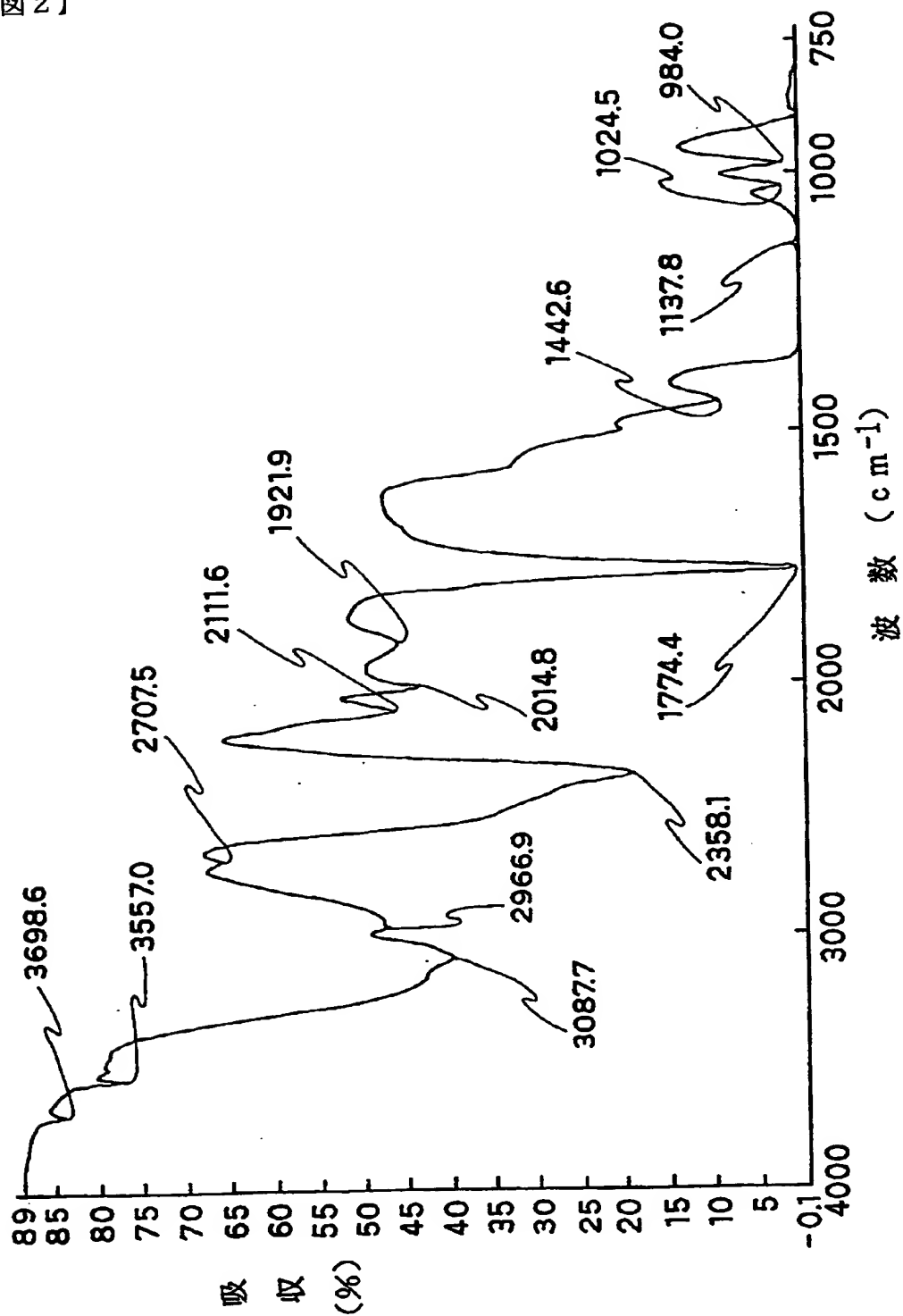
【書類名】

図面

【図 1】



【図 2】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 機械的強度および高温での圧縮永久歪みが特に改善された架橋物を与える含フッ素エラストマーの新規な架橋系を提供する。

【解決手段】 架橋性基としてカルボキシシル基および／またはアルコキシカルボニル基を主鎖の末端および／または分岐鎖に有する含フッ素エラストマーを含むフッ素ゴム組成物。

【選択図】 図 1

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000002853]

1. 変更年月日	1990年 8月22日
[変更理由]	新規登録
住 所	大阪府大阪市北区中崎西2丁目4番12号 梅田センタービル
氏 名	ダイキン工業株式会社